

11. В. А. Бернштейн, Н. Н. Песчанская, В. А. Степанов. Механика полимеров, 1977, 6, 963.
12. T. Boddington. Intern. Conf. Sensitivity and Hesards of Explosives, London, 1963.
13. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
14. А. М. Гришин, А. Я. Кузип.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
15. Н. Н. Добромислов, Н. С. Мезенцев. Механика полимеров, 1978, 1, 135.
16. В. Е. Абалтусов, Г. Н. Исаков. ФГВ, 1973, 9, 6, 807.
17. А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов. ФГВ, 1977, 13, 4, 558.
18. Б. А. Иванов. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М., «Химия», 1974.

О ЗАЖИГАНИИ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ ГОРЯЩИМ ВОСПЛАМЕНИТЕЛЕМ

С. В. Костин, А. Г. Струнина
(Черноголовка)

Иницирование безгазовой системы тепловой волной горящего воспламенителя теоретически и экспериментально исследовано в работах [1—4]. Основное внимание в них уделялось характеристикам переходных режимов горения поджигаемой системы в процессе установления стационарного горения. Характеристики и критические условия зажигания для рассматриваемого случая изучены в [5, 6]. В [5] получены аналитические выражения деления основных характеристик зажигания: времени задержки (t_3), температуры (T_3) и энергии (Q_3). В [6] наиболее полно теоретически проанализированы предельные режимы зажигания.

Отсутствие методики термодинамических измерений при иницировании процесса тепловой волной горящего воспламенителя не позволило экспериментально исследовать характеристики зажигания и связь их с основными параметрами реагирующих систем. Ниже излагаются результаты такого исследования.

Связь между характеристиками зажигания и параметрами реагирующих систем

В [5] показано, что тепловое воздействие горящего воспламенителя на поджигаемую систему можно разделить на динамическое (воздействие фронтом горения) и «статическое» (воздействие шлаками). Выражения для расчета характеристик зажигания при динамическом и «статическом» воздействии различны (см. формулы (11)—(14) и (19)—(22) в [5]). Пользуясь аналитическими выражениями [5], можно графически проанализировать связь между характеристиками зажигания и основными параметрами воспламенителя и поджигаемой системы в обоих режимах зажигания.

При динамическом воздействии на поджигаемую систему с увеличением калорийности воспламенителя Q_1 (с уменьшением ее избытка энтальпии ΔH_1 [7]) время и энергия зажигания снижаются, а температура зажигания растет (рис. 1, а). С увеличением калорийности поджигаемой системы Q_2 зажигание наступает быстрее, энергетические затраты и температура зажигания снижаются (рис. 1, б).

«Статическое» воздействие, как отмечено в [5], имеет место в случае, если зажигание не наступило за время прохождения фронта

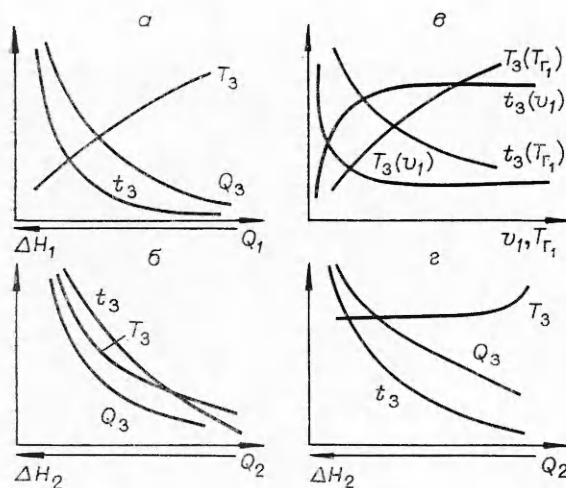


Рис. 1.

горения через границу раздела воспламенителя с поджигаемой системой. Увеличение калорийности обеих реагирующих систем при этом ведет к снижению времени и энергии зажигания и росту температуры зажигания (рис. 1, в, г).

Влияние динамического воздействия на характеристики процесса, предшествующего «статическому», уменьшается с ростом скорости горения воспламенителя v_1 . С ростом v_1 все характеристики «запределяются» (см. рис. 1, в). Иницирование безгазовой,

системы тепловой волной горящего воспламенителя при этом можно рассматривать как воздействие на поджигаемую систему раскаленным телом и для расчета характеристик зажигания пользоваться простыми выражениями работы [8].

Анализ аналитических выражений [5, 8] показывает, что при определенном соотношении между параметрами реагирующих систем возможна минимальная энергия зажигания и минимальное время передачи этой энергии. Можно ожидать, что при зажигании безгазовых систем тепловой волной горящего воспламенителя имеют место, как и при зажигании порохов [9], два предельных режима. Численная оценка показывает, что минимум энергии и времени зажигания достигается при нереально высоких температурах горения воспламенителя, соответствующих примерно десяткам тысяч градусов. В практике работы с безгазовыми системами, инициируемыми тепловой волной горящего воспламенителя, по-видимому, реализуется лишь один из предельных режимов (в области малых тепловых эффектов воспламенителя либо при больших уровнях теплотеря).

Экспериментальное определение характеристик зажигания и сравнение с результатами расчета

Изучение процессов зажигания безгазовой системы, инициируемой горящим воспламенителем, проводилось аналогично [10] на модели железотитанового термита, воспламенителем для которого был хромоциркониевый термит. Исходные составы разбавлялись продуктами реакции [2]. Эксперимент проводился на отдельно спрессованных цилиндрических таблетках, в месте контакта которых (по торцевой поверхности) помещался спай вольфрам-ренийевой термопары. Обычно при экспериментальном исследовании процессов зажигания следят за изменением температуры на поверхности системы. Резкое нарастание ее свидетельствует о зажигании системы, а время резкого увеличения температуры определяет момент зажигания. При инициировании процесса тепловой волной горящего воспламенителя идет предварительный прогрев поджигаемой системы при подходе волны горения воспламенителя к границе раздела. Поэтому изменение граничной температуры может иметь плавный характер (что не позволяет определить момент зажигания), а также температуру и энергию зажигания. За температуру зажигания обычно берется граничная температура (к моменту зажигания) химически инертного

тела, обладающего такими же теплофизическими характеристиками, как и поджигаемая система. Отыскание такого инертного тела представляет дополнительные трудности. Задача значительно облегчается если за инертное тело принять саму поджигаемую систему для случаев, когда зажигание не реализуется. Учитывая это, исследование процессов зажигания проводилось в предельных и околопредельных условиях.

Предел по зажиганию реализовался следующим образом. Для выбранной поджигаемой системы подбирался такой воспламенитель, при незначительном изменении степени разбавления которого имело место зажигание либо наступало (после некоторого прогрева) охлаждение поджигаемой системы. Изменение температуры на границе раздела реагирующих систем в случае зажигания представлено на рис. 2, а, а при отсутствии зажигания — на рис. 2, б. При работе вблизи предела зажигания резкое возрастание температуры следует после четко выраженного плато и фиксируется достаточно точно. Как показали многочисленные опыты, температура, соответствующая плато, в критических условиях не меняется (в пределах ошибок опыта) в зависимости от того, реализуется или нет процесс зажигания. Таким образом, за момент зажигания t_3 можно принять время резкого увеличения температуры на экспериментальной кривой (см. рис. 2, а), а за температуру зажигания T_3 — температуру, соответствующую плато (см. рис. 2, б). Зная температуру и время зажигания, нетрудно (по аналитическим выражениям [5, 8]) рассчитать энергию зажигания Q_3 .

Применение термопар для определения различных характеристик процессов в безгазовых металлизированных системах затруднительно. Корректность опытов требует малой толщины термопары и электроизоляции ее от рабочей системы. Предложенная в работе методика термопарных измерений на пределе и вблизи к пределу зажигания существенно снижает все требования, так как времена процесса значительны и определение характеристик зажигания возможно без знания температурного профиля при развитии процесса.

Основные характеристики процесса при зажигании железотитанового термита (разбавленного на 30% продуктами реакции), хромциркониевыми воспламенителями различной степени разбавления r (сверх 100%) представлены в табл. 1 ($\Delta H_2 = 136$ ккал/м²). Каждый результат является средним не менее чем из пяти опытов. Воспроизводимость температурных значений лучше, чем временных (разброс по температурам не превышал 2%, а по временам ~10%). Бесконечно большое время зажигания соответствовало отсутствию зажигания. Энергия зажигания рассчитывалась по аналитическим выражениям,

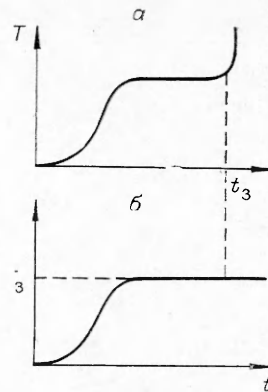


Рис. 2.

Т а б л и ц а 1

$r, \%$	$\Delta H_1, \text{ ккал/м}^2$	$t_3, \text{ с}$		$T_3 - T_0, \text{ К}$		$Q_3, \text{ ккал/м}^2$	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
30	50,1	1,2	1,21	1450	1200	285	273
42	92,0	2,5	2,04	1420	1120	404	309
53	170,0	5,8	2,88	1270	1065	1326	345
60	272,5	∞	3,44	$(T_1 - T_0) = 1100$	1045	∞	375

Таблица 2

$r, \%$	$\Delta H_1, \text{ккал/м}^2$	$t_3, \text{с}$	$Q_3, \text{ккал/м}^2$
20	55	0,6	192
26	103	0,8	222
30	136	2,4	385
32	152	3,0	430
38	190	4,4	520

Примечание. $T_3 - T_0 = \sim 1300 \text{ К}$.

связывающим Q_3 с временем и температурой зажигания (определенными экспериментально). Аналитические выражения [5, 8] позволяют провести независимый расчет всех характеристик зажигания по параметрам реагирующих систем. Результаты такого расчета для случая зажигания железотитанового термита хромоциркониевыми воспламенителями приведены в табл. 1. С уменьшением калорийности воспламенителя (с ростом ее избытка энтальпии) время и энергия зажигания возрастают, а температура зажигания снижается. Большое расхождение между экспериментально определенными и полученными из независимого расчета временами и энергиями зажигания связано с тем, что в расчете не учитывались потери тепла в окружающую среду, которые имеют место в эксперименте.

Основные характеристики процесса при зажигании различных поджигаемых систем (железотитановый термит различной степени разбавления продуктами реакции) хромоциркониевым термитом, разбавленным на 30%, представлены в табл. 2 ($\Delta H_1 = 50,1 \text{ ккал/м}^2$). В этом случае (аналогично рис. 1, 2) изменение калорийности поджигаемой системы не сказывается на величине температуры зажигания. Время и энергия зажигания с уменьшением калорийности системы (увеличением ее избытка энтальпии) возрастают.

Изучение предельных режимов зажигания проводилось также на модели железотитанового термита, поджигаемого хромоциркониевым воспламенителем. Аналогично [6] калорийность воспламенителя снижалась до тех пор, пока в опытах по зажиганию (прессованные таблетки реагирующих систем диаметром 10^{-2} м , окружающая среда — неподвижный воздух) не реализовался отказ. Результаты исследования представлены на рис. 3. Диапазон разбавлений реагирующих систем по сравнению с [6] значительно расширен и ограничен пределами по горению воспламенителя (горизонтальная штриховая прямая) и поджигаемой системы (вертикальная штриховая прямая). Вся область параметров реагирующих систем ($\Delta H_1, \Delta H_2$) делится на три области: зажигание реализуется всегда (III), зажигание отсутствует (I) и носит вероятностный характер (II). Если поджигаемая система достаточно мощная (малые значения ΔH_2), имеет место резкий переход от области зажигания к области отсутствия зажигания. Если поджигаемая система значительно разбавлена продуктами реакции, то граница раздела областей несколько размыта.

Температура и время зажигания определялись по методике, изложенной выше. Анализ предельных значений характеристик зажигания показал, что t_3 в критических условиях во всем исследованном диапазоне разбавлений поджигаемой системы остается постоянным и равным примерно 4—5 с. Чем уже область зажигания, тем больше T_3 и Q_3 , что полностью согласуется с теоретическими выводами [6]. Представляет интерес оценка предельного градиента тем-

пературы Q_3 с временем и температурой зажигания (определенными экспериментально). Аналитические выражения [5, 8] позволяют провести независимый расчет всех характеристик зажигания по параметрам реагирующих систем. Результаты такого расчета для случая зажигания железотитанового термита хромоциркониевыми воспламенителями приведены в табл. 1. С уменьшением калорийности воспламенителя (с ростом ее избытка энтальпии) время и энергия зажигания возрастают, а температура зажигания снижается. Большое расхождение между экспериментально определенными и полученными из независимого расчета временами и энергиями зажигания связано с тем, что в расчете не учитывались потери тепла в окружающую среду, которые имеют место в эксперименте.

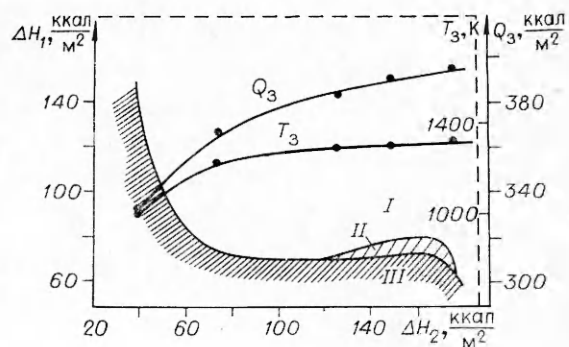


Рис. 3.

ператур в поджигаемой системе у границы раздела с воспламенителем. Ее можно сделать, зная предельные значения T_3 , t_3 и теплофизические параметры поджигаемой системы. Оказалось, что предельные градиенты температур тем больше, чем уже область зажигания.

Т а б л и ц а 3

P , Н/м ²	ρ , Н/м ³	t_3 , с	Q_3 , ккал/м ²	$T_3 - T_0$, К
$29,4 \cdot 10^5$	$31,3 \cdot 10^3$	∞	∞	$T_Г - T_0 = 1250$
$49,0 \cdot 10^5$	$33,4 \cdot 10^3$	11,5	818	1340
$68,7 \cdot 10^5$	$34,3 \cdot 10^3$	4,0	497	1380
$83,4 \cdot 10^5$	$35,3 \cdot 10^3$	2,7	410	1400
$93,2 \cdot 10^5$	$35,8 \cdot 10^3$	3,3	458	1400

Примечание. p — давление прессования.

Развитие процесса и характеристики зажигания в значительной степени определяются особенностями подготовки образцов и организацией самого процесса зажигания. Так, увеличение плотности прессования хромоциркониевого воспламенителя 35%-ного разбавления (при постоянных составах реагирующих систем) ведет к сокращению времени и энергии зажигания железотитанового термита (30%-ного разбавления) (табл. 3). Аналогичным образом действует и снижение плотности прессования поджигаемой системы. Это приводит к тому, что вероятность зажигания системы тем больше, чем выше плотность прессования воспламенителя и ниже поджигаемой системы.

Для развития процесса неважно, каким образом осуществлен контакт между воспламенителем и поджигаемой системой. Влияние воздушной прослойки при раздельно спрессованных воспламенителе и поджигаемой системе частично проанализировано в [2]. Влияние прокладок, специально помещенных на границе раздела реагирующих систем, изучено в настоящей работе. Использовались прокладки различной толщины и с различными теплофизическими параметрами. Если температуропроводность прокладки мала, то при подходе фронта горения к такому теплоизолятору температура и скорость горения в волне повышаются. Зажигание таким воспламенителем более эффективно. В опытах по зажиганию железотитанового термита хромоциркониевыми воспламенителями использовались самоуничтожающиеся беззолные фильтры толщиной от 10 до 260 мкм. Оптимальными оказались фильтры толщиной 130 мкм. При этом железотитановый термит удалось зажечь хромоциркониевым термитом, разбавленным на 8% более, чем в опытах без прокладок.

Если температуропроводность прокладки больше, чем у воспламенителя, то при подходе к ней фронта горения воспламенителя температура и скорость горения несколько снижаются (тем менее значительно, чем тоньше прокладка и меньше ее теплоемкость). Если же успевает образоваться металлический расплав, то поверхность соприкосновения реагирующих систем увеличивается и, как следствие, обеспечивается лучшая передача тепла от воспламенителя к поджигаемой системе. В опытах по зажиганию железотитанового термита использованы алюминиевая фольга (толщиной 20, 10 и менее 10 мкм) и медная фольга (20 мкм). Оптимальной оказалась алюминиевая фольга толщиной 20 мкм. Применение ее обеспечило зажигание термита хромоциркониевым воспламенителем, на 5% более разбавленным, чем в опытах без прокладок.

Учитывая сказанное выше, можно заключить, что облегчить процесс зажигания трудновоспламеняемых безгазовых систем можно различными путями в зависимости от того, какие ограничения и требования предъявляются конкретной практической задачей.

Поступила в редакцию
5/Х 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Струнина, В. Т. Мартемьянова и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
2. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1976, 12, 2.
3. А. Г. Струнина, В. И. Ермаков, В. В. Барзыкин. Влияние теплотерь и теплофизических параметров на процесс зажигания безгазовых систем волной горения. Препринт, Черногловка, 1978.
4. В. И. Ермаков, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин. Экспериментальное исследование влияния теплотерь на процесс зажигания безгазовых систем волной горения. Препринт, Черногловка, 1978.
5. А. Г. Струнина, Н. И. Ваганова, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1977, 13, 6.
6. А. Г. Струнина, В. И. Ермаков, Э. А. Аверсон. ФГВ, 1979, 15, 4.
7. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1.
8. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Comb. and Flame, 1971, 16, 89.
9. А. А. Ковальский, С. С. Хлевной, В. Ф. Михеев. ФГВ, 1967, 3, 4.

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

В. А. Струнин, Г. Б. Манелис

(Черногловка)

Ввиду сложности и многообразия физико-химических процессов, протекающих при горении смесевых топлив, и связанных с этим трудностей их математического описания в литературе широко представлены схемы и модели, в той или иной степени идеализирующие реальный процесс горения, при этом, на первых этапах исследования, основное внимание уделялось газофазным реакциям.

В [1] выражение для скорости горения получено путем рассмотрения линейной комбинации газофазных зон протекания химической реакции и гранулярной диффузии. В [2] введено понятие о «зоне влияния» — газовой зоне, определяющей скорость горения. Температуру в ней предлагалось находить из экспериментальной величины температурного коэффициента при заданной энергии реакции. В [3] развилась модель, где разложение горючего и окислителя считалось эндотермическим процессом, а выделение тепла предполагалось происходящим в ходе гетерогенной реакции окисления горючего и газофазного разложения окислителя на второй стадии. В основу модели [4] положены различные типы пламен — кинетические и диффузионные. Процесс в конденсированной фазе описывался законом пиролиза.

Выводы, следующие из газофазных представлений о механизме горения смесевых топлив, не могли, однако, с достаточной полнотой объяснить закономерности горения, наблюдавшиеся в эксперименте, а в некоторых случаях противоречили им. В то же время в ряде работ [5—12] сделаны определенные заключения о важной роли процессов, происходящих в конденсированной зоне горения. Все это стимулирует развитие подхода к механизму горения смесевых систем, основанного на этих процессах.

Постановка задачи, решение и анализ

Модель состоит из следующих положений:

- 1) рассматриваются только процессы в конденсированной зоне;
- 2) скорость горения кинетически лимитирована разложением окислителя;
- 3) смесевая система считается квазигомогенной и одномерной;
- 4) теплофизические свойства полагаются постоянными.